Family list
7 family members for: JP2004042650

Derived from 6 applications

1 Micro-structural body making method, micro-cavity structural body making method and liquid

spraying head making method

Inventor: MASAHIKO KUBOTA (JP); YOSHINORI TAKAWA Applicant: CANON KK (JP)

(JP); (+1)

EC: B41J2/16B2; B41J2/16M3W; (+3) IPC: B41J2/16, B41J2/16, (IPC1-7): B41J2/16 (+1)

Back to JP2004042650

Publication info: CN1229228C C - 2005-11-30 CN1475352 A - 2004-02-18

2 Method for producing fine structured member, method for producing fine hollow structured

member and method for producing liquid discharge head

Inventor: KUBOTA MASAHIKO (JP); TAGAWA YOSHINORI Applicant: CANON KK (JP)

(JP); (+6)

EC: B41J2/16B2; B41J2/16M3W; (+3) IPC: B41J2/16; B41J2/16; (IPC1-7): B41J2/16

Publication info: EP1380423 A1 - 2004-01-14

3 PROCESS FOR FABRICATING MICROSTRUCTURE, PROCESS FOR FABRICATING MICROPOROUS

STRUCTURE, AND PROCESS FOR MANUFACTURING LIQUID EJECTION HEAD

Inventor: KUBOTA MASAHIKO; SHIBA SHOJI; (+6) Applicant: CANON KK

Publication info: JP2004042650 A - 2004-02-12

4 METHOD FOR MANUFACTURING MEMBER WITH MICROSTRUCTURE, METHOD FOR

MANUFACTURING MEMBER WITH MICROPOROUS STRUCTURE, AND METHOD FOR

MANUFACTURING LIQUID DISCHARGE HEAD

Inventor: KUBOTA MASAHIKO; TAGAWA YOSHINORI; (+6) Applicant: CANON KK

EC: B41J2/16B2; B41J2/16M3W; (+3) IPC: B41J2/16; B41J2/16; (IPC1-7): B41J2/16

Publication info: KR20040005699 A - 2004-01-16

5 Method for producing fine structured member, method for producing fine hollow structured

member and method for producing liquid discharge head

Inventor: KUBOTA MASAHIKO (JP); TAGAWA YOSHINORI Applicant: CANON KK (JP)

(JP); (+3)

EC: B41J2/16B2; B41J2/16M3W; (+3) IPC: B41J2/16; B41J2/16; (IPC1-7): B41J2/01 (+1)

Publication info: TW225448B B - 2004-12-21

6 Method for producing fine structured member, method for producing fine hollow structured

member and method for producing liquid discharge head

Inventor: KUBOTA MASAHIKO (JP); TAGAWA YOSHINORI Applicant: CANON KK (JP)

(JP); (+6)

EC: B41J2/16B2; B41J2/16M3W; (+3) IPC: B41J2/16; B41J2/16; (IPC1-7): G03F7/40 (+3)

Publication info: US2004072107 A1 - 2004-04-15

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PROCESS FOR FABRICATING MICROSTRUCTURE, PROCESS FOR FABRICATING MICROPOROUS STRUCTURE, AND PROCESS FOR MANUFACTURING LIQUID EJECTION HEAD

Publication number: JP2004042650 Publication date:

KUBOTA MASAHIKO; SHIBA SHOJI; ISHIKURA HIROE; OKANO AKIHIKO; HIYAMA WATARU; KURIHARA TAKAAKI; TAGAWA YOSHINORI; MASUKAWA TATSUYA Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: B41J2/16; B41J2/16; (IPC1-7): B41J2/16

B41J2/16B2; B41J2/16M3W; B41J2/16M4; B41J2/16M7S; B41J2/16M8S - European:

Application number: JP20030271624 20030707

Priority number(s): JP20030271624 20030707; JP20020201894 20020710

Also published as:

EP1380423 (A1) US2004072107 (A1) CN1475352 (A) TW225448B (B) CN1229228C (C)

Report a data error here

Abstract of **JP2004042650**

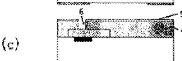
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide processes for fabricating a microstructure and a microporous structure useful for manufacturing an inexpensive, precise and highly reliable liquid ejection head, and to provide a process for manufacturing a liquid ejection head using these processes for fabricating a microstructure and a microporous structure.

SOLUTION: A positive photosensitive material principally comprising an ester methacrylate and containing a ternary copolymer having methacrylic acid as a thermal crosslinking factor and a factor for enlarging the sensitivity region for ionizing radiation is employed as a material for forming a microstructure.

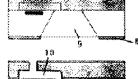
COPYRIGHT: (C)2004,JPO



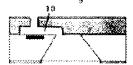












Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-42650 (P2004-42650A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.C1.⁷ **B41J 2/16**

 $F \perp$

テーマコード (参考)

B41J 3/04 103H

20057

審査請求 未請求 請求項の数 50 OL (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2003-271624 (P2003-271624) (22) 出願日 平成15年7月7日 (2003.7.7) (31) 優先権主張番号 特願2002-201894 (P2002-201894) (32) 優先日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(33) 優先權主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100123788

弁理士 宮崎 昭夫

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之

(74) 代理人 100106297

弁理士 伊藤 克博

(74) 代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(72) 発明者 久保田 雅彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

ヤノン株式会社内

最終頁に続く

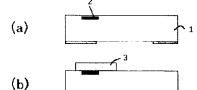
(54) 【発明の名称】微細構造体の製造方法、微細な空洞構造体の製造方法、液体吐出ヘッドの製造方法

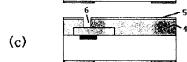
(57)【要約】

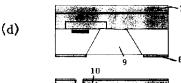
【課題】 安価、精密であり、また信頼性も高い液体吐出 ヘッドを製造するために有用な微細構造体及な微細な空 洞構造の製造方法を提供し、更に、これらの微細構造体 の製造方法及な微細な空洞構造体の製造方法を用いた液 体吐出ヘッドの製造方法を提供することにある。

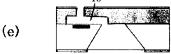
【解決手段】メタクリル酸エステルを主成分とし、更に 熱架橋因子としてのメタクリル酸と、電離放射線に対す る感度領域を広げる因子とを有する3元系共重合体を含むポシ型感光性材料を微細構造体形成用の材料として用いる。

【選択図】図1









【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に微細構造体を製造する方法であって、

基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と

該架橋化されたポッ型感光性材料層を分解し得る波長域の電離放射線を、該架橋化されたポッ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去し、該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる部分を、所望のパターンを有する微細構造体として該基板上に形成する工程と、 を有し、

前記ポジ型感光性材料が、メタクリル酸エステルを主成分とし、更に熱架橋因子としてのメタクリル酸と、前記電離放射線に対する感度領域を広げる因子とを有するる元系共重合体を含むことを特徴とする微細構造体の製造方法。

【請求項2】

前記加熱処理による架橋化が、脱水縮合反応による請求項1に記載の微細構造体の製造 方法。

【請求項3】

前記感度領域を広げる因子が、無水メタクリル酸である請求項1に記載の微細構造体の 20 製造方法。

【請求項4】

前記 3 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ~ 3 0 重量%の割合で含み、アグ化合物または過酸化物を重合開始削とした 1 0 0 ~ 1 2 0 ℃の温度での環化重合タイプのラジカル重合により調製されたものである請求項 3 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項5】

前記3元系共重合体の重量平均分子量が、5000~5000の範囲にある請求項3に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項6】

前記感度領域を広げる因子が、下記式:

【化1】

40

30

10

で表されるメタクリル酸グリシジルである請求項1に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項7】

前記 8 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ~ 3 0 重量%の割合で含み、アグ化合物または過酸化物を重合開始削として、 6 0 ~ 8 0 ℃の温度でのラジカル重合により調製されたものである請求項 6 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項8】

前記3元系共重合体の重量平均分子量が、5000~5000の範囲にある請求項6

に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項9】

前記感度領域を広げる因子が、下記式:

【化2】

$$CH_{2} = C$$

$$COO - N = C$$

$$COCH_{3}$$

で表される3-オキシイミノー2-プタノンメタクリル酸メチルである請求項1に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項10】

前記3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2~30重量%の割合で含み、アゲ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60~80℃の温度でのラジカル重 20合により調製されたものである請求項9に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項11】

前記3元系共重合体の重量平均分子量が、5000~50000の範囲にある請求項9に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項12】

前記感度領域を広げる因子が、下記式:

【化3】

$$CH_3$$
 CH_2
 CN

で表されるメタクリロニトリルである請求項1に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項13】

前記 8 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ~ 8 0 重量 % の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、 6 0 ~ 8 0 ℃の温度でのラジカル重合により調製されたものである請求項 1 2 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項14】

前記3元系共重合体の重量平均分子量が、5000~5000の範囲にある請求項12に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項15】

前記感度領域を広げる因子が、下記式:

【化4】

で表される無水マレイン酸である請求項1に記載の微細構造体の製造方法。

10

【請求項16】

前記 8 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ~ 3 0 重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始削として、 6 0 ~ 8 0 ℃の温度でのラジカル重合により調製されたものである請求項15 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項17】

前記3元系共重合体の重量平均分子量が、5000~5000の範囲にある請求項15に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項18】

基板上に微細構造体を製造する方法であって、

基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

20

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と

該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る波長域の電離放射線を、該架橋化されたポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去し、該架橋化されたポジ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる部分を、所望のパターンを有する微細構造体として該基板上に形成する工程と、

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、少なくともカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂を含有することを特徴とする微細構造体の製造方法。

30

【請求項19】

前記光崩壊型の樹脂が、カルボン酸の無水物構造を介して分子間架橋したアクリル樹脂であることを特徴とする請求項18に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項20】

前記光崩壊型の樹脂が、側鎖に不飽和結合を有するアクリル樹脂であることを特徴とする請求項19に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項21】

前記光崩壊型の樹脂が、下記一般式1および一般式2で示される構造単位を有することを特徴とする請求項19に記載の微細構造体の製造方法。

一般式 1 40

【化5】

10

一般式 2 【化 6 】

20

30

(一般式 1 および一般式 2 中、 R $_1$ \sim R $_4$ は、水素原子、炭素数 1 \sim 3 のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっていても良い。)

【請求項22】

前記光崩壊型の樹脂が、下記一般式3で示される構造単位を有することを特徴とする請求項21に記載の微細構造体の製造方法。

一般式 3

【化7】

10

20

30

(一般式 3 中、 R ₅ は、 水素 原 子、 炭 素数 1 ~ 8 の ア ル キ ル 基 を 示 す 。)

【請求項23】

基板上に微細な空洞構造を製造する方法であって、

基板上に、ポシ型感光性材料の層を設ける工程と、

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と

該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る第1の波長域の電離放射線を、該架橋化されたポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポッ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去し、該架橋化されたポッ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる型パターンを形成する工程と、

第2の波長域で感光するネガ型の感光性材料からなる被覆樹脂層を、前記基板上の型パターンの少なくとも一部を覆す位置に形成する工程と、

該被複樹脂層に前記第2の波長域の電離放射線を照射して、該被覆樹脂層を硬化させる工程と、

硬化した該被覆樹脂層に覆われた型パターンを、基板上から溶解除去して該型パターンに対応した空洞構造を得る工程と

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、メタクリル酸エステルを主成分とし、更に熱架橋因子としてのメタクリル酸と、前記電離放射線に対する感度領域を広げる因子とを有するる元素系共重合体を含み、

前記第1の波長域と前記第2の波長域が重なり合わないことを特徴とする微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項24】

前記加熱処理による架橋化が、脱水縮合反応による請求項28に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項25】

40

50

前記感度領域を広げる因子が、無水メタクリル酸である請求項23に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項26】

前記 8 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ~ 3 0 重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤とした 1 0 0 ~ 1 2 0 ℃の温度での環化重合タイプのラジカル重合により調製されたものである請求項 2 5 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項27】

前記3元系共重合体の重量平均分子量が、5000~5000の範囲にある請求項25に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項28】

前記感度領域を広げる因子が、下記式:

【化8】

で表されるメタクリル酸グリシジルである請求項28に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項29】

前記 8 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ~ 3 0 重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、 6 0 ~ 8 0 ℃の温度でのラジカル重合により調製されたものである請求項 2 8 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項30】

前記3元系共重合体の重量平均分子量が、5000~5000の範囲にある請求項28に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項31】

前記感度領域を広げる因子が、下記式:

【化9】

$$CH_{2} = C$$

$$COO - N = C$$

$$COCH_{3}$$

で表される3-オキシイミノ-2-プタノンメタクリル酸メチルである請求項23に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項32】

前記 8 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ~ 3 0 重量%の割合で含み、アグ化合物または過酸化物を重合開始剤として、 6 0 ~ 8 0 ℃の温度でのラジカル重 40 合により調製されたものである請求項 3 1 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項33】

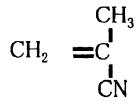
前記3元系共重合体の重量平均分子量が、5000~5000の範囲にある請求項3 1に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項34】

前記感度領域を広げる因子が、下記式:

10

【化10】



で表されるメタクリロニトリルである請求項23に記載の微細な空洞構造体の製造方法。 【請求項35】

...

10

前記 8 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を 2 ~ 3 0 重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、 6 0 ~ 8 0 ℃の温度でのラジカル重合により調製されたものである請求項 3 4 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項36】

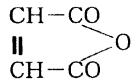
前記3元系共重合体の重量平均分子量が、5000~50000の範囲にある請求項34に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項 3 7 】

前記感度領域を広げる因子が、下記式:

【化11】

20



で表される無水マレイン酸である請求項23に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項88】

30

50

前記3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2~30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60~80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものである請求項37に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項39】

前記3元系共重合体の重量平均分子量が、5000~5000の範囲にある請求項37に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項40】

基板上に微細な空洞構造を製造する方法であって、

基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と 40

該架橋化されたポッ型感光性材料層を分解し得る第1の波長域の電離放射線を、該架橋化されたポッ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポッ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去し、該架橋化されたポッ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる型パターンを 形成する工程と、

第2の波長域で感光するネガ型の感光性材料からなる被覆樹脂層を、前記基板上の型パターンの少なくとも一部を覆す位置に形成する工程と、

該被複樹脂層に前記第2の波長域の電離放射線を照射して、該被覆樹脂層を硬化させる工程と、

硬化した該被覆樹脂層に覆われた型パターンを、基板上がら溶解除去して該型パターンに対応した空洞構造を得る工程と

す有し、

前記ポジ型感光性材料が、少なくともカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂を含有し、

前記第1の波長域と前記第2の波長域が重なり合わないことを特徴とする微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項41】

前記光崩壊型の樹脂が、カルボン酸の無水物構造を介して分子間架橋したアクリル樹脂であることを特徴とする請求項40に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項42】

前記光崩壊型の樹脂が、側鎖に不飽和結合を有するアクリル樹脂であることを特徴とする請求項41に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項43】

前記光崩壊型の樹脂が、下記一般式1 および一般式2 で示される構造単位を有することを特徴とする請求項41 に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

一般式1

【化12】

一般式2

【化13】

$$R_{3}$$
 $--- C-CH_{2}$
 $C=0$
 $C=0$
 $C=0$
 $C=0$
 $C=0$
 $C=0$
 $C=0$
 $C=0$

(一般式 1 および一般式 2 中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっていても良い。)

【請求項44】

前記光崩壊型の樹脂が、下記一般式3で示される構造単位を有することを特徴とする請求項43に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

一般式3

【化14】

(一般式3中、R5は、水素原子、炭素数1~3のアルキル基を示す。)

【請求項45】

前記第1の波長域が、前記第2の波長域よりも短波長域であることを特徴とする請求項23に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項46】

前記ネガ型の感光性材料が、エポキシ樹脂を主たる構成材料とする感光性材料である請求項23に記載の微細な空洞構造体の製造方法。

【請求項47】

液体吐出エネルギー発生素子を形成した基板上の液流路形成部分に、溶解除去可能な樹脂にて型パターンを形成し、該型パターンを被覆するように前記基板上に被覆樹脂層を塗布し硬化させた後、前記型パターンを溶解除去して空洞構造を有する液流路を形成する液体吐出ヘッドの製造方法において、

該液流路が請求項23~46のいずれかに記載の微細な空洞構造体の製造方法により形成 されることを特徴とする液体吐出ヘッドの製造方法。 10

20

30

40

40

【請求項48】

前記溶解除去するための現像液として、少なくとも

- 1) 水と任意の割合で混合可能な炭素数6以上のグリコールエーテル
- 2) 含窒素塩基性有機溶剂
- 3) xk

を含有する現像液を用いることを特徴とする請求項47に記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【請求項49】

前記グリコールエーテルが、エチレングリコールモノブチルエーテルおよび/またはジエチレングリコールモノブチルエーテルであることを特徴とする請求項48に記載の液体 10 吐出ヘッドの製造方法。

【請求項50】

前記含窒素塩基性有機溶剤が、エタノールアミンおよび/またはモルフォリンであることを特徴とする請求項48に記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、インクジェット記録方式に用いる記録液小滴を発生するための液体噴射記録ヘッド(液体吐出ヘッドともいう)の製造に好適な微細構造体及び微細な空洞構造の製造方法、該方法による液体噴射記録ヘッドの製造方法及びされにより得られた液体噴射記録ヘッドに関する。特に本発明は、高画質を可能とする微小な液滴を安定して吐出し、更に高速記録を実現できる液流路形状と該ヘッドを生産する製造方法に有用な技術に関する。

【背景技術】

[00002]

インク等の記録液を吐出して記録を行うインクジェット記録方式(液体吐出記録方式)に適用される液体吐出ヘッドは、一般に液流路、該液流路の一部に設けられる液体吐出エネルギー発生部、及び前記液流路の液体を液体吐出エネルギー発生部の熱エネルギーによって吐出するための微細な記録液吐出口「オリフィス」と呼ばれる場合もある)とを構えている。従来、このような液体吐出記録ヘッドを作製する方法としては、例えば、

(1)液体吐出用の熱エネルギーを発生するヒーター及びこれらヒーターを駆動するドライバー回路等を形成した素子基板にインク供給の為の貫通孔を形成した後、感光性ネガ型レジストにて液流路の壁となるパターン形成を行い、これに、電鋳法やエキシマレーザー加工によりインク吐出口を形成したプレートを接着して製造する方法、

(2) 上記製法と同様に形成した素子基板を用意し、接着層を塗布した樹脂フィルム(通常はポリイミドが好適に使用される)にエキシマレーザーにて液流路及びインク吐出口を加工し、次いで、この加工した液流路構造体プレートと前記素子基板とを熱圧を付与して貼り合わせる方法、

等を挙げることができる。

[00003]

上記の製法によるインクジェットヘッドでは、高画質記録のために微小液滴の吐出を可能にするため、吐出量に影響を及ぼすとーターと吐出口間の距離を出来るだけ短くしなければならない。そのために、液流路高さを低くしたり、液流路の一部であって液体吐出エネルギー発生部と接する気泡発生室としての吐出チャンパーや、吐出口のサイズを小さくしたりする必要もある。すなわち、上記製法のヘッドで微小液滴を吐出可能にするには、基板上に精層する液流路構造体の薄膜化が必要とされる。しかし、薄膜の液流路構造体プレートを高精度で加工して基板に貼り合わせることは極めて困難である。

[0004]

これら製法の問題を解決する為、特公平6-45242号公報(特許文献1)では、液体吐出エネルギー発生素子を形成した基板上に感光性材料にて液流路の型をパターンニングし、次いで型パターンを被覆するように前記基板上に被覆樹脂層を塗布形成し、該被覆

樹脂層に前記液流路の型に連通するインク吐出口を形成した後、型に使用した感光性材料を除去してなるインクシェットへッドの製法(以下、「注型法」をも略して記する。。 開示している。該ヘッドの製造方法では感光性材料をしては、除去の容易性の観点からスプ型レジストが用いられている。また、この製法によると、半導体のフォトリソグラフィーの手法を適用しているので、液流路、吐出口等の形成に関して極めて高精度で微細なかれてが可能である。しかし、ポジ型レジストで流路形成した後、ネガ型被膜樹脂で、該側型レジストを被覆してから、吐出口を形成するために、ネガ型被膜樹脂の吸収波長領域の光対照射されてします。このために、前記ポジ型レジスト材料で形成パターン内で、材料の分解反応などが促進されて、不具合を生じる可能性も起こりする。

[0005]

【特許文献1】特公平6-45242号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[00006]

せこで、本発明者らは、ノズル構成部材であり、オリフィスプレート部材を形成するネガ型被膜樹脂の吸収波長領域、及び、該樹脂を塗布・硬化後に、吐出口などを形成するために、照射する光の波長領域を詳細に把握し、前記波長領域とは重なり合わない領域の波長のみの電離放射線に感応するポジ型レジストを、流路形成部材として、使用し、かつこのポジ型レジストに感度領域を広げる因子を導入することで、より微細な流路の形成が可能となることで、生産安定性が高く、精度が更に向上した液体吐出ヘッドを提供出来ることを見出した。

[00007]

本発明は上記の諸点に鑑み成されたものであって、安価、精密であり、また信頼性も高い液体吐出ヘッドを製造するために有用な微細構造体及び微細空洞構造の製造方法を提供することを目的とする。本発明の他の目的は、これらの微細構造体の製造方法及び微細空洞構造体の製造方法を用いた液体吐出ヘッドの製造方法を提供することにある。

[0008]

また、液流路が精度良く正確に、且つ歩留り良く微細加工された構成を有する液体吐出ヘッドを製造することが可能な新規な液体吐出ヘッドの製造方法を提供することも目的とする。

[0009]

また、記録液との相互影響が少なく、機械的強度や耐薬品性に優れた液体吐出ヘッドを製造し得る新規な液体吐出ヘッドの製造方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0010]

上記目的を達成する本発明は、先ず、高精度にて液流路(インクを用いる場合はインク 流路ともいう)を形成する製造を実現し、次いで該製法により実現できる良好な液流路形 状を見出したことを特徴としている。

[0011]

すなわち、高精度の液流路の形成に有用である本発明にかかる微細構造体の製造方法は

基板上に微細構造体を製造する方法であって、

基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と

該架橋化されたポッ型感光性材料層を分解し得る波長域の電離放射線を、該架橋化されたポッ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポシ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去し、該架橋化されたポシ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域がらなる部分を、所望

10

20

80

のパターンを有する微細構造体として該基板上に形成する工程と、

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、メタクリル酸工ステルを主成分とし、更に熱架橋因子としてのメタクリル酸と、前記電離放射線に対する感度領域を広げる因子とを有するる元系共重合体を含むことを特徴とする微細構造体の製造方法である。

[0012]

あるいは、

基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と

10

該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る波長域の電離放射線を、該架橋化されたポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポッ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去し、該架橋化されたポッ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域がらなる部分を、所望のパターンを有する微細構造体として該基板上に形成する工程と、

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、少なくともカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂を含有することを特徴とする微細構造体の製造方法である。

[0013]

高精度の液流路の形成に有用である本発明にかかる微細な空洞構造体の製造方法は、 20 基板上に微細な空洞構造を製造する方法であって、

基板上に、ポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と

該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る第1の波長域の電離放射線を、該架橋化されたポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該架橋化されたポッ型感光性材料層の電離放射線の照射領域を現像により基板上から除去し、該架橋化されたポッ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる型パターンを 形成する工程と、

第2の波長域で感光するネガ型の感光性材料からなる被覆樹脂層を、前記基板上の型パタ 30 ーンの少なくとも一部を覆う位置に形成する工程と、

該被複樹脂層に前記第2の波長域の電離放射線を照射して、該被覆樹脂層を硬化させる工程と、

硬化した該被覆樹脂層に覆われた型パターンを、基板上から溶解除去して該型パターンに 対応した空洞構造を得る工程と

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、メタクリル酸工ステルを主成分とし、更に熱架橋因子としてのメタクリル酸と、前記電離放射線に対する感度領域を広げる因子とを有する3元素系共重合体を含み、

前記第1の波長域と前記第2の波長域が重なり合わないことを特徴とする微細な空洞構造 4本の製造方法である。

[0014]

あるいは、

基板上に微細な空洞構造を製造する方法であって、

基板上に、ポッ型感光性材料の層を設ける工程と、

該ポジ型感光性材料の層を加熱処理して、架橋化されたポジ型感光性材料層とする工程と

該架橋化されたポジ型感光性材料層を分解し得る第 1 の波長域の電離放射線を、該架橋化されたポジ型感光性材料層の所定の部分に照射する工程と、

該 架 橋 化 マ れ た ポ シ 型 感 光 性 材 料 層 の 電 離 放 射 線 の 照 射 領 域 を 現 像 に よ リ 基 板 上 か ら 除 去

30

40

50

し、該架橋化されたポッ型感光性材料層の電離放射線の非照射領域からなる型パターンを 形成する工程と、

第2の波長域で感光するネガ型の感光性材料からなる被覆樹脂層を、前記基板上の型パターンの少なくとも一部を覆す位置に形成する工程と、

該被複樹脂層に前記第2の波長域の電離放射線を照射して、該被覆樹脂層を硬化させる工程ン、

硬化した該被覆樹脂層に覆われた型パターンを、基板上がら溶解除去して該型パターンに 対応した空洞構造を得る工程と

を有し、

前記ポジ型感光性材料が、少なくともカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂を 含有し、

前記第1の波長域と前記第2の波長域が重なり合わないことを特徴とする微細な空洞構造体の製造方法である。

[0015]

本発明にかかる液体吐出ヘッドの製造方法は、

液体吐出エネルギー発生素子を形成した基板上の液流路形成部分に、溶解除去可能な樹脂にて型パターンを形成し、該型パターンを被覆するように前記基板上に被覆樹脂層を塗布し硬化させた後、前記型パターンを溶解除去して空洞構造を有する液流路を形成する液体叶出へッドの製造方法において、

該液流路が上記の微細な空洞構造の製造方法により形成されることを特徴とする液体吐出 20 ヘッドの製造方法である。

[0016]

本発明の微細構造体の製造方法及び微細な空洞構造の製造方法によれば、微細構造体あるいは空洞の型となる微細パターンを構成する3元系共重合体が架橋化に必要な因子(モノマー単位)とが配合されていることで、これら所定の形状を効果的に確保しつつ、精度よく安定してこれらの構造を形成することが可能となる。特に、空洞構造体を形成するごとが可能となる。更に、これらの製造方法を利用して液体吐出ヘッドの空洞構造体としての液流路を形成することで、精度よい液流路を安定して形成することが可能となる。

[0017]

なお、本発明にかかる微細構造体の製造方法及び空洞構造の製造方法は液体吐出ヘッドの製造のみならず、各種の微細構造体や微細空洞体の製造に好適に利用可能である。

[0018]

更に、本発明にかかる熱架橋性ポジ型感光性材料を用いて型パターンを形成することで、現像時の現像液に対するパターン膜厚の膜減りを低減または解消でき、ネガ型感光性材料からなる被覆層を塗布した時の溶剤による界面に起きる相溶層の形成を防止するという効果を得ることもできる。

【発明の効果】

[0019]

本発明によれば、下記に列挙する項目の効果を奏する。

1)液体吐出ヘッド製作の為の主要工程が、フォトレジストや感光性ドライフィルム等を用いたフォトリソグラフィー技術による為、液体吐出ヘッドの液流路構造体の細密部を、所望のパターンで、しかも極めて容易に形成することができるばかりか、同構成の多数の液体吐出ヘッドを同時に加工することも容易にできる。

- 2)液流路構造体材料層の厚さを部分的に変えることが可能であり、機械的強度の高い液体吐出ヘッドを提供できる。
- 3)吐出速度が速く、極めて着弾精度の高い液体吐出ヘッドが製造できる為、高画質の記録を行うことができる。
- 4) 高密度マルチアレイノズルの液体吐出ヘッドが簡単な手段で得られる。

20

30

5)熱架橋性ポジ型レシスト材料を適用することにより、極めてプロセスマージンの高い 工程条件を設定でき、歩留まり良く液体吐出ヘッドを製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

次に、本発明について液体吐出ヘッドの製造を一例として詳しく説明する。

[0021]

本発明による液体吐出ヘッドの製造においては、液体吐出ヘッドの特性に影響を及ぼす最も重要な因子の一つである、吐出エネルギー発生素子(例えばヒーター)とオリフィス(吐出口)間の距離および該素子とオリフィス中心との位置精度の設定が極めて容易に現でする等の利点を有する。即ち、本発明によれば2回にわたる感光性材料の塗布膜厚を制御することにより吐出エネルギー発生素子とオリフィス間に距離を設定することが可能であり、該感光性材料の塗布膜厚は従来使用される薄膜コーティング技術により再現性良く厳密に制御でする。また、吐出エネルギー発生素子とオリフィスの位置合せはフォトリソグラフィー技術による光学的な位置合せが可能であり、従来液体吐出ヘッドの製造に使用されていた液流路構造体プレートを基板に接着する方法に比べて飛躍的に高い精度の位置合せができる。

[0022]

本発明に好適な熱架橋化可能であるポジ型感光性材料(レジスト)は、熱架橋因子としてのメタクリル酸と、感度領域を広げる因子とを含む、3元系で共重合したメタクリル酸エステル単位を主体とする共重合体を含むものを挙げることができる。メタクリル酸エステルからなる単位としては、以下の式(1):

[0023]

【化1】

(1)

[0024]

(上記式中、 R は 炭素数 1 ~ 4 の アルキル 基または フェニル 基を表す。)

で表されるモノマー単位を用いることができる。このモノマー単位導入用のモノマーとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プチル、メタクリル酸フェニル等を学げることができる。

[0025]

架橋成分の共重合比は、ポジ型レジストの膜厚により最適化することが好ましいが、熱 40 架橋因子であるメタクリル酸の共重合量としては、共重合体全体に対して2~30重量%が望ましい。更に、好ましくは、2~15重量%が望ましい。加熱処理による架橋化は脱水縮合反応によって行われる。

[0026]

また、本発明者等は、鋭意検討の結果、ポジ型レジストとして、特にカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂を含有するものが好適に用いられることを見いだした。本発明に用いられるカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂としては、例えば、無水メタクリル酸をラジカル重合することではより、また無水メタクリル酸とメタクリル酸メチル等の他のモノマーを共重合することで得ることができる。特に、無水メタクリル酸をモノマー成分として用いた、カルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂は、加熱処

理を行うことによって、光崩壊を生じるための感度を損なうことなく、優れた耐溶剤性を 付与することができる。このため、後述する流路形成材料の塗布時に、溶解、変形等の障 害を生しることがなく、本発明において特に好適に用いられる。特に、光崩壊型の樹脂と して、カルボン酸の無水物構造を介して分子間架橋したアクリル樹脂が好ましく、さらに 側鎖に不飽和結合を有するアクリル樹脂であることが好ましい。

[0027]

具体的には、光崩壊型の樹脂が、下記一般式1および一般式2で示される構造単位を有 するものを挙げることができる。

一般式 1

[0028]

【化2】

【化3】

30

10

20

40

[0081]

(一般式1 および一般式2中、R₁~R₄は、水素原子、炭素数1~3のアルキル基を示し 、互いに同一でも異なっていても良い。)

さらに光崩壊型の樹脂が、下記一般式3で示される構造単位を有していても良い。

一般式 3

[0082] 【化4】

10

[0088]

(一般式3中、R5は、水素原子、炭素数1~3のアルキル基を示す。)

感度領域を広げる因子としては、感光性を示す波長域を広げる機能を有するものを選択 して用いることができ、以下の式(2)~(6)で表される長波長側へ感度領域を広げる ことができるモノマーを、共重合させて得られるモノマー単位が好適に利用できる。 [0084]

【化5】

(2)

$$CH_3$$
 $C = CH_2$
 $COOCH_2CH - CH_2$
 $COOCH_3CH - CH_3$
 $COOCH_3CH - CH_3$

20

$$CH_{2} = C$$

$$COO - N = C$$

$$COCH_{3}$$

$$COCH_{3}$$

$$(4)$$

30

$$\begin{array}{ccc}
 & CH_3 \\
 & CH_2 & = C \\
 & CN \\
\end{array}$$
(5)

 $\begin{array}{c|c}
CH-CO \\
II \\
CH-CO
\end{array}$

[0085]

感度領域を広げる因子としてのこれらのモノマー単位の共重合体中への配合量は、共重合体全体に対して5~30重量%が望ましい。

[0036]

ジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

[0087]

また、感度領域を広げる因子が上記式(3)で表されるメタクリル酸グリシジルである場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2~30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始削として、60~80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

[0038]

また、感度領域を広げる因子が上記式(4)で表される8-オキシイミノー2-プタノンメタクリル酸メチルである場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2~30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始削として、60~80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

[0089]

感度領域を広げる因子が上記式(5)で表されるメタクリロニトリルである場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2~80重量%の割合で含み、アゲ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60~80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

[0040]

更に、感度領域を広げる因子が、上記式(6)で表される無水マレイン酸である場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2~80重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60~80℃の温度でのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

[0041]

本発明で用いるポッ型感光性材料に含まれる3元系共重合体の重量平均分子量としては、5000~50000が望ましい。この範囲の分子量を有することで、ソルペントロート用途での溶削へのより良好な溶解度を確保することができ、且つ、溶液自体の粘度を好適な範囲としてスピンコート法による塗布工程において膜厚の均一性を効果的に確保することが可能となる。更に、分子量をこの範囲とすることで、拡大された感光波長域、例えば210~330mmの領域にわたる波長を含む電離放射線に対する感度を向上させることができ、所望の膜厚で所望のパターンを形成するための露光量を効率良く低減させて、照射領域における分解効率を更に向上させることが可能となり、また、現像液に対する対現像性の更なる向上を図り、形成するパターン精度をより良好なものとすることができる

[0042]

ポジ型感光性材料の現像液としては少なくとも、露光部を溶解可能であり、かつ未露光部を溶解しずらい溶剤であれば使用可能であり、このような現像液としては、メチルイプチルケトンなども用いることができるが、本発明者等は、鋭意検討の結果、上記の特性を満足する現像液として、水と任意の割合で混合可能な炭素数6以上のグリコールエーテル、含窒素塩基性有機溶剤、及び水を含有する現像液が特に好適に用いられることを見いたはジエチレングリコールモノブチルエーテルがは、エチレンがリコールモノブチルエーテルがは、エテレンがサにおよびノまたはモルフォリンが特に好適に用いられ、例えば、X線リソラフィーにあいてレジストとして用いられるPMMA(ポリメチルメタクリレート)用の現像液として、特公平3-10089号公報に開示されている組成の現像液を、本発明においても好適に用いることができる。上述した成分のされぞれの組成比としては、例えば、

ジエチレングリコールモノブチルエーテル

60 V O I %

エタノールアミン

5 v o l %

モルフォリン

20 V O I %

イオン交換水

15 V O I %

から成る現像液を用いることが可能である。

[0043]

50

10

20

30

20

30

40

50

以下、本発明の液体吐出ヘッドの製造方法による液流路(インク流路ともいう)形成のプロセスフローを説明する。

[0044]

図1 C、ポジ型レジストとして熱架橋性ポジ型レジストを適用した最も好適なプロセスフローを示す。

[0045]

図1 (の) は、シリコンなどのからなる基板1上に、発熱素子2 や発熱素子2を個別に駆動するために配されたトランジスタ及びデータ信号処理を処理するための回路(不図示)が構成された状態を示す主要部の模式的断面図であり、これらの各構成部品は電気的に配線(不図示)を介して接続されている。

[0046]

次に、基板1上に熱架橋性ポジ型レジストを塗布し、ベークすることで架橋化されたポジ型レジスト層とする。塗布はスピンコートやバーコート等の汎用的なソルベントコート 法を適用できる。またベーク温度は熱架橋反応が行われる120~220℃で、3分から2時間が好ましい。望ましくは、160~200℃で、30分から1時間が好ましい。次いで、図2に示すように、短波長紫外線(以下、DeePUV光と記す)照射装置を用いて、不図示のマスクを介して、前記ポジ型レジスト層に200~300mm領域の光を照射する。その際、図3に示すように、熱架橋性ポジ型レジストの吸収波長領域は、200~280mmのみであるために、この領域の波長(エネルギー分布)によって分解反応が促進される。

[0047]

本発明にあける感光性材料(電離放射線レジスト)の感光波長域とは、その上限から下限の波長の電離放射線を照射することで、該主鎖切断型のポリマーが光を吸収して励起状態に遷移し、主鎖切断が起きる波長領域をいう。その結果、高分子ポリマーが低分子化し後述する現像工程において、現像液に対する溶解性が大きくなる。

[0048]

次いで、前記ポッ型レジスト層の現像を行す。現像液は、メチルイソプチルケトンを用いることが好ましいが、このポッ型レジスト層の露光部を溶解し、未露光部を溶解しない溶剤であれば何れも適用可能である。この現像処理により図1(b)に示すように架橋化されたポッ型レジスト層の型パターン3を得ることができる。

[0049]

次いで、型パターン8を覆うように液流路構造体材料としてのネが型感光性材料を塗布し、ネが型感光性材料層4を形成する。塗布は汎用的なスピンコート等のソルペントコート法を適用できる。この時、ポジ型レジスト層からかる型パターン3は熱架橋膜になっているため、前記塗布溶媒に対して溶解し、相溶層が形成されることはない。更に、ネが型感光性材料層4の所定部を硬化後に、薄膜の 水層5を必要に応じて形成する。この 水層5は、ドライフィルム法、スピンコート法、パーコード法などで形成することができる。そして、この 水層も、ネが型の感光特性を有する材料から形成することが望ましい。

【 0 0 5 0 】 液流路構造体材料は、特許第 8 1 4 8 8 0 7 号に記載されるように、常温にて固体状のエポキシ樹脂と光照射によりカチオンを発生するオニウム塩を主成分とする材料であり、

ネが型の特性を有している。液流路構造体材料に光照射を行う際には、インク吐出口 6 となる箇所に光を照射させないフォトマスクを適用している。

[0051]

次に、ネポ型感光性材料層4に対してインク吐出口6などを形成するためのパターン現像を行う。このパターン露光は汎用的な露光装置の何れの物を適用しても構わないが、図4に示すように、液流路構造材料であるネポ型感光性が材料層の吸収波長領域と一致し、且つ、型パターンを形成するポッ型レジスト材料層の吸収波長領域と重なり合わない波長領域を照射する露光装置であることが望ましい。露光後の現像は、キシレン等の芳香族溶剤にて行うことが好ましい。また、ネポ型感光性材料層4上に、水層を形成したい場合は

20

、特開2000-826515号公報に記載されるように、ネガ型の感光性 水材層を形成し、一括にて露光、現像することにより実施することが可能である。この時、感光性 水層の形成はラミネートにより実施することが可能である。

[0052]

上記のネガ型の液流路構造材料及び 水層形成材料へのパターン露光及び現像液での現像を行うことで図1 (c) に示す構造を得ることができる。次いで、図1 (d) に示すように、インク吐出口6 などを形成した面を被覆する樹脂でで、インク吐出口6 側の片面を保護した後に、TMAHなどのアルカリ溶液にマシリコン基板の裏面側から異方性エッチング法により、インク供給口9を形成する。なお、基板1の裏面には異方性エッチングにおけるエッチング領域を規制するためのマスクとしての窒化シリコンなどからなる薄膜8が設けられている。この薄膜8は、基板1に発熱素子2などを設ける前に形成することができる。

[0053]

この樹脂7としては、環化イソプレンなどの、エッチングから材料を保護でき、かつエッチング処理後に容易に除去可能である樹脂が利用できる。

[0054]

次いで、図1(e)に示すように、樹脂7を溶解・除去後に、ネガ型感光性材料層へのパターン露光により硬化した部分からなるネガ型感光性材料層4越しに300mm以下の電離放射線を一括で型パターン3に照射する。これは、型パターン3を構成している架橋化しているポジ型レジスト層を分解して低分子化し、除去を容易に行えることを目的としている。

[0055]

最後に、型パターン3を溶剤にて除去する。これにより吐出チャンパを含む液流路10 が形成される。

[0056]

以上記載した工程を適用することにより、本発明の液体吐出ヘッドを形成することが可能である。

[0057]

本発明に関わる製法は、半導体製造技術で用いられるスピンコート等のソルベントコート法により実施される為、液流路はその高さが極めて高精度で安定的に形成できる。また、基板に対して平行な方向の2次元的な形状も半導体のフォトリソグラフィー技術を用いる為、サブミクロンの精度を実現することが可能である。

【実施例】

[0058]

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。

[0059]

(実施例1)

図5から図12の夫々には、本発明の方法に係わる液体噴射記録ヘッド用の吐出エレメントの構成とその製作手順の一例が示されている。尚、本例では、2つのオリフィス(吐出口)を有する液体噴射記録ヘッド用の吐出エレメントが示されるが、もちろんごれ以上 のオリフィスを有する高密度マルチアレイ液体噴射記録インク吐出ヘッド用の吐出エレメントの場合でも同様であることは、言うまでもない。

[0060]

まず、本例においては、例えば図5に示されるような、ガラス、セラミックス、プラスチックあるいは金属等からなる基板201が用いられる。尚、図5は感光性材料層形成前の基板の模式的斜視図である。

[0061]

このような基板201は、液流路の壁部材の一部として機能し、また後述の感光性材料層からなる液流路構造体の支持体として機能し得るものであれば、その形状、材質等、特に限定されることなく使用できる。上記の基板201上には、電気熱変換素子あるりは圧

20

40

50

電素子等の液体吐出エネルギー発生素子202が所望の個数配置される(図5では2個にて例示)。このような、液体吐出エネルギー発生素子202によって記録液小滴を吐出させるための吐出エネルギーがインク液に与えられ、記録が行なわれる。因みに、例えば、液体吐出エネルギー発生素子202として電気熱変換素子が用いられるときには、この素子が近傍の記録液を加熱することにより、吐出エネルギーを発生する。また、例えば、圧電素子が用いられるときは、この素子の機械的振動によって、吐出エネルギーが発生される。

[0062]

尚、これらの液体吐出エネルギー発生素子202には、これら素子を動作させるための制御信号入力用電極(図示せず)が接続されている。また、一般にはこれら液体吐出エネルギー発生素子202の耐用性の向上を目的として、保護層等の各種機能層が設けられるが、もちろん本発明においてもこの様な機能層を設けることは一向に差しつかえない。

[0063]

最も汎用的には、基板201としてはシリコンが適用される。即ち、吐出エネルギー発生素子を制御するドライバーやロジック回路等は、汎用的な半導体製法にて生産されれるの 為の貫通孔を形成する方法としては、YAGレーザーやサンドプラスト等の技術を適用することも可能ではある。しかし、下層材料として熱架橋性レジストを適用する場合は東 レジストのプリペーク温度は前述したように極めて高温であり、樹脂のガラス転移温度を 大幅に越え、プリペーク中に樹脂被膜が貫通孔に垂れ下がる。従って、レジスト塗布時に は基板に貫通孔が形成されていないことが好ましい。このような方法は、アルカリ性の よるシリコンの異方性エッチ技術を適用できる。この場合、基板裏面に耐アルカリ性の 化シリコン等にてマスクパターンを形成し、基板表面には同様の材質でエッチングストッ パーとなるメンプレン膜を形成しておりば良い。

[0064]

次 1) で図 6 に示すように、液体吐出エネルギー発生素子 2 0 2 を含む基板 2 0 1 上に、 ポジ型レジスト層203を形成する。この材料は、メタクリル酸メチルとメタクリル酸と 無水メタクリル酸の75:5:20比(重量基準)の共重合体で、重量平均分子量(MW)は、85000であり、平均分子量(Mn)は、12000で、分散度(Mw/Mn) は、2.92である、3元系共重合体を有するポジ型レジスト材料を架橋したものである 。ここで、型材を形成する熱架橋性ポジ型レジスト材料の吸収スペクトルを図るに示す。 図8で示すように、このポジ型レジスト材料の吸収スペクトルが、270mm以下にしか 存在しなりので、280mm以上の波長を照射しても、材料自体に、該エネルギー領域で 、分子が励起されることがなく、その結果、分解反応などが促進されることがない。即ち 、 前 記 ポ ジ 型 レ ジ ス ト 層 は 、 2 7 0 n m 以 下 の 電 離 放 射 線 の み に よ っ て 、 分 解 反 応 が 促 進 され、その後の現像工程におりて、パターン形成を行うことができる。この共重合体から なる樹脂粒子をシクロヘキサノンに約30重量%の固形分濃度にて溶解し、レジスト液と して使用した。その時の塗布溶液の粘度は、680cPSである。該レジスト液はスピン コート法にて上述した基板201に塗布し、120℃、3分でプリベークした後、オープ ンにて200℃、60分間の本キュアを行い、熱架橋せしめた。形成した被膜の膜厚は1 4 umであった。

[0065]

次いで、図7に示すように、ポッ型レッスト層208のパターニング(露光、現像)を行った。露光装置は図2に示す装置を用い、図14に示すような第1の波長帯である210~880mm帯領域で行った。この時の露光量は60J/cm²であり、現像はメチルイソプチルケトンにて行った。上述したように、280mm以上の光は、照射されているが、前記ポッ型レッスト層に対する分解反応への寄与はない。最適には、260mm以上の光を遮蔽するカットフィルタを用いても良い。露光は、電離放射線をポッ型レッスト層に、残したいパターンを描いたフォトマスクを介して露光した。勿論、回析光の影響のない投影光学系を有する露光装置を用いた場合は、細りを加味したマスク設計を行う必要は

20

30

なり。

[0066]

次いで、図8に示すようにパターニングされた、熱架橋化されているポジ型レジスト層203を覆うように液流路構造体材料207の層を形成した。この層を形成するための塗工液は、ダイセル化学工業株式会社より上市されるEHPE-3150(商品名)を50部、旭電化工業株式会社より上市される光カチオン重合開始材8P-172(商品名)を1部、日本ユニカ社より上市されるシランカップリング材A-187(商品名)を2.5部、を塗布溶剤として用いたキシレン50部に溶解して作製した。

[0067]

塗布はスピンコートにて行い、プリペークはホットプレートにて90℃、8分間行った。次いで、図9に示すように、液流路構造体材料207に対してインク吐出でまる装置であれば、図9に示すように、液流路は一つない、用的なUV光を照射でする装置であれば、露光装置の何れのものを適用しても構わない。しかし、照射される光の波型であるといるで、たに形成されている架橋化されたポジ型レジスト層がはないまであれば、上限に制約は無い。露光時にはインク吐出口となる箇所に光を照射させる。とのあれば、上限に制約は無い。露光時にはインク吐出口となる箇所に光を照射させであれば、上限に制約は無い。露光時にはインク吐出口となる箇所に光を照射させるようで、前記露光であれば、と90~400mm負ブノcm²で行った。図4に示しているように、前記なが型では、290~400mm領域のUV光を照射してあり、この領域において、前記ネが型では、290~400mm領域のUV光が照射されることになる。しかしないので、この工程において、材料の分解反応が促進されることは無い。

[0068]

せの後、キシレンに60秒間浸漬して現像し、図10のような構造体を得た。せの後、 100℃にて1時間のペークを行い、液流路構造体材料の密着性を高めた。

[0069]

その後、図示しないが、液流路構造体材料層上に、該液流路構造体材料層をアルカリ溶液から保護する為に環化イソプレンを塗布した。この材料は東京応化工業社よりOBC(商品名)の名称で上市される材料を用いた。その後、シリコン基板をテトラメチルアンモニウムハイドライド(TMAH)22重量%溶液、88℃に14.5時間浸漬し、インク供給の為のインク供給口210を形成した。また、インク供給口210形成のためにマスク及びメンプレンとして使用した窒化シリコンはシリコン基板に予めパターニングしてある。このような異方性エッチング後にシリコン基板を裏面が上になるようにドライエッチング装置に装着し、CF4に5%の酸素を混合したエッチャントにてメンプレン膜を除去した。次いで、前記シリコン基板をキシレンに浸漬してOBC(商品名)を除去した。

[0070]

次いで、図11に示すように、低圧水銀灯を用いて210~880mm領域帯の電離放射線208を液流路構造体材料207に向けて全面照射し、ポジ型レジスト層からなる型パターンを分解した。照射量は81J/cm²である。

[0071]

その後、基板201を乳酸メチルに浸漬して、図12の縦断面図に示すように型パターンを一括除去した。この時、200MH Zのメガソニック槽に入れ溶出時間の短縮を図った。これにより、吐出チャンパを含む液流路211が形成され、インク供給口210から各液流路211を介して各吐出チャンパにインクを導いて、ヒーターによって吐出口209より吐出すせる構造のインク吐出エレメントが作製される。

[0072]

(実施例2)

第1の実施の形態と同様にして、図6に示すように、液体吐出エネルギー発生素子20 5

20

2を含む基板201上に、ポジ型レジスト層208を形成する。この材料は、メタクリル酸メチルとメタクリル酸とメタクリル酸グリシジルの80:5:15比の共重合体で、気か取度(Mw)は、84000であり、平均分子量(Mn)は、11000で、、分取度(Mw)は、8109である、3元系共重合体を有するポジ型レジスト材料を架橋したものである。ごで、型材を形成、このポジ型レジスト材料の吸収クトルを図15に示す。図15でで、で、カンは、このポッ型レジストを照射してもないので、270mm以上の返路果下の電路ストルをに、該エネルギー領域で、が加速センジスト層は、260mm以下にしかで、カが加速センジスト層は、260mm以下の電路がかみによって、分解反応が促進されることがない。即ち、前記ポジ型レジスト層は、260mmの放射線といてよって、分解反応が促進され、十つの投入とで、1~00元、3分でのおりにでよって、分解反応が促進され、十つの対象の現像によりのしたので、200元、3分でプリペークした後によって、200元、60分間の本キュアを行い、熱架橋せしめた。形成した被膜の膜は14μmであった。

[0073]

その後は、第1の実施の形態と同様にして、吐出チャンパを含む液流路211が形成され、インク供給口210から各液流路211を介して各吐出チャンパにインクを導いて、ヒーターによって吐出口209より吐出させる構造のインク吐出エレメントが作製される

[0074]

(実施例3)

第1の実施の形態と同様にして、図6に示すように、液体吐出エネルギー発生素子20 2 を含む基板 2 0 1 上に、ポシ型レシスト層 2 0 8 を形成する。この材料は、メタクリル 酸 メチル と メタク リル 酸 と 3 ー オ キ シ イ ミ ノ ー 2 ープ タ ノ ン メ タ ク リ ル 酸 メ チ ル の 8 5: 5:10比の共重合体で、重量平均分子量(Mw)は、35000であり、平均分子量(Mn) は、1 3 0 0 0 で、分散度(Mw/Mn) は、2. 6 9 である、3 元系共重合体を 有するポジ型レジスト材料を架構したものである。ここで、型材を形成する熱架橋性ポジ 型レジスト材料の吸収スペクトルを図16に示す。図16で示すように、このポジ型レジ スト材料の吸収スペクトルが、260nm以下にしか存在しないので、270nm以上の 波長を照射しても、材料自体に、該エネルギー領域で、分子が励起されることがなく、そ の結果、分解反応などが促進されることがなり。即ち、前記ポジ型レジスト層は、260 nm以下の電離放射線のみによって、分解反応が促進され、その後の現像工程において、 パターン形成を行うことができる。この樹脂粒子をシクロヘキサノンに約30重量%の固 形分濃度にて溶解し、レジスト液として使用した。その時の塗布溶液の粘度は、630c PSである。該レジスト液はスピンコート法にて上述した基板201に塗布し、120℃ 、3分でプリペークした後、オープンにて200℃、60分間の本キュアを行り、熱架橋 せしめた。形成した被膜の膜厚は14μmであった。

[0075]

その後は、第1の実施の形態と同様にして、吐出チャンパを含む液流路211が形成さ 40 れ、インク供給口210から各液流路211を介して各吐出チャンパにインクを導いて、 ヒーターによって吐出口209より吐出させる構造のインク吐出エレメントが作製される

[0076]

(実施例4)

第1の実施の形態と同様にして、図6に示すように、液体吐出エネルギー発生素子202を含む基板201上に、ポッ型レッスト層203を形成する。この材料は、メタクリル酸メチルとメタクリル酸とメタクリロニトリルの75:5:20比の共重合体で、重量平均分子量(Mw)は、3000であり、平均分子量(Mn)は、16000で、分散度(Mw/Mn)は、1.88である、3元系共重合体を有するポッ型レッスト材料を架橋

20

30

40

[0077]

その後は、第1の実施の形態と同様にして、吐出チャンパを含む液流路211か形成され、インク供給口210から各液流路211を介して各吐出チャンパにインクを導いて、 ヒーターによって吐出口209より吐出させる構造のインク吐出エレメントが作製される

[0078]

(実施例5)

第1の実施の形態と同様にして、図6に示すように、液体吐出エネルギー発生素子20 2 を含む基板 2 0 1 上に、ポプ型レジスト層 2 0 8 を形成する。この材料は、メタクリル 酸 メチル と メタク リル 酸 と 無 水 マレ イ ン 酸 の 8 0 : 5 : 1 5 比 の 共 重 合 体 で 、 重 量 平 均 分 子量 (M w) は、30000であり、平均分子量 (M n) は、14000で、分散度 (M w/Mn)は、2.14である、3元系共重合体を有するポジ型レジスト材料を架橋した ものである。ここで、型材を形成する熱架橋性ポジ型レジスト材料の吸収スペクトルを図 18に示す。図18で示すように、このポッ型レッスト材料の吸収スペクトルが、260 nm以下にしか存在しなりので、270nm以上の波長を照射しても、材料自体に、該工 ネルギー領域で、分子が励起されることがなく、その結果、分解反応などが促進されるこ とがない。即ち、前記ポジ型レジスト層は、260nm以下の電離放射線のみによって、 分解反応が促進され、その後の現像工程において、パターン形成を行うことができる。こ の 樹 脂 粒 子 を シ ク 口 へ キ サ ノ ン に 約 8 0 重 量 % の 固 形 分 濃 度 に て 溶 解 し 、 レ ジ ス ト 液 と し て使用した。その時の塗布溶液の粘度は、680cPSである。該レジスト液はスピンコ ート法にて上述した基板201に塗布し、120℃、3分でプリペークした後、オープン にて200℃、60分間の本キュアを行い、熱架橋せしめた。形成した被膜の被膜は14 иmであった。

[0079]

その後は、第1の実施の形態と同様にして、吐出チャンパを含む液流路211が形成され、インク供給口210から各液流路211を介して各吐出チャンパにインクを導いて、ヒーターによって吐出口209より吐出させる構造のインク吐出エレメントが作製される

[0080]

以上の実施例1~5で作製したインク吐出エレメントは、図13に示す形態のインクジェットへッドユニットに実装され、吐出、記録評価を行ったところ良好な画像記録が可能であった。前記インクジェットヘッドユニットの形態としては図13に示すように、例えばインクタンク213を着脱可能に保持した保持部材の外面に、記録装置本体と記録信号の授受を行うためのTABフィルム214が設けられ、TABフィルム214上にインク吐出エレメント212が電気接続用リード215により電気配線と接続されている。

[0081]

(実施例6)

まず、基板201を準備する。最も汎用的には、基板201としてはシリコン基板が適用される。一般に、液体吐出エネルギー発生素子を制御するドライバーやロジック回路等

は、汎用的な半導体製法にて生産される為、該基板にシリコンを適用することが好適であ る。本例においては、液体吐出エネルギー発生素子202としての電気熱変換素子(材質 HfBゥからなるヒーター)と、インク流路およびノズル形成部位にSiN+Taの積層 膜(不図示)を有するシリコン基板を準備した。

[0082]

- 次いで、液体吐出エネルギー発生素子202を含む基板上に、ポプ型レジスト層203 を形成し、パターニングすることにより流路パターンを形成する。ポジ型レジスト材料と しては、以下の光崩壊型のポジ型レジスト材料を用いた。

[0083]

・無水メタクリル酸のラジカル重合物

重量平均分子量 (M w : ポリスチレン 換算) = 2 5 0 0 0

分散度 (Mw/Mn) = 2.8

この樹脂粉末をシクロヘキサノンに約80重量%の固形分濃度にて溶解し、レジスト液 として使用した。その際のレジスト溶液の粘度は、680cPSであった。該レジスト液 を、スピンコート法にて塗布し、120℃で、3分でプリベークした後、窒素雰囲気中オ ープンにて250℃で、60分間の熱処理を行った。なお、熱処理後のポジ型レジスト層 203の膜厚は12kmであった。

[0084]

引き続き、200~280nmの波長のDeeP-UV光を用いて、4000mJ/ c m ² の 露 光 量 に て 露 光 し 、 以 下 の 組 成 の 現 像 液 に て 現 像 し て 、 流 路 パ タ ー ン を 形 成 し た

20

30

40

10

[0085]

・現像液

ジエチレングリコールモノブチルエーテル 60 V O | % エタノールアミン 5 V O | % モルフォリン 20 V O 1 % イオン交換水 15 V O I %

次いで、被処理基板上に以下の組成からなる感光性樹脂組成物(ネガ型感光性材料)を 用いてスピンコートを行い(平板上膜厚20μm)、100℃で2分間(ホットプレート)のペークを行い、液流路構成体材料207を形成した。

[0086]

EHPE-3158(ダイセル化学工業製、商品名) 100重量部 1 、 4 HFAB(セントラル硝子製、商品名) 20重量部 SP-170 (旭電化工業製、商品名) 2重量部 A-187(日本ユニカー製、商品名) 5 重量部 メチルイソブチルケトン 100重量部 ジグライム 100重量部

引き続き、被処理基板上に以下の組成からなる感光性樹脂組成物を用いて、スピンコー トにより1umの膜厚となるように塗布し、80℃で8分間(ホットプレート)のベーク を行い、 インク剤層を形成した。

[0087]

EHPE-3158(ダイセル化学工業製、商品名)

2. 2 - ビス(4 - グリシジルオキシフェニル)へキサフロロプロパン

25重量部

1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフロロイソプロピル)ペンセン

2 5 重量部

8-(2-パーフルオロヘキシル)エトキシー1,2-エポキシプロパン

16重量部

A-187(日本ユニカー製、商品名)

4 重量部

S P - 1 7 0 (旭電化工業製、商品名)

2重量部

ジエチレングリコールモノエチルエーテル

100重量部

次いで、MPA-600(キャノン製、商品名)を用い、290~400nmの波長の光を用いて、400mJ/cm²の露光量にてパターン露光した後、ホットプレートにて120℃で120秒のPEB(露光後ペーク)を行い、メチルイソプチルケトンにて現像することにより、液流路構成体材料207および、インク削層のパターニングを行い、インク吐出口209を形成した。なお、本実施例ではφ10μmの吐出口パターンを形成した。

[0088]

次に、被処理基板の裏面にポリエーテルアミド樹脂組成物(日立化成製HIMAL、商品名)を用いて幅1mm、長さ10mmの開口部形状を有するエッチングマスクを作成した。次いで、80℃に保持した22重量%のTMAH水溶液中に被処理基板を浸漬して基板の異方性エッチングを行い、インク供給口210を形成した。なお、この際エッチング液から インク剤層を保護する目的で、保護膜(東京応化工業製OBC(商品名):不図示)を インク剤層上に塗布して異方性エッチングを行った。

[0089]

次いで、保護膜として用いたOBC(商品名)をキシレンを用いて溶解除去した後、200~280mmの波長の光を用いて、ノズル構成部材および、インク削層越しに8000mJ/cm²の露光量で全面露光を行い、流路パターン208を容解除去することによりインクジェットへッドを作成した。なお、エッチングマスクとして用いたポリエーテルアミド樹脂組成物は、酸素プラズマを用いたドライエッチングにより除去した。

[0090]

以上のように作成したインクジェットヘッドをプリンターに搭載し、吐出および記録評価を行ったところ、良好な画像記録が可能であった。

[0091]

(実施例7)

ポジ型レジスト材料として、以下の光崩壊型のポジ型レジスト材料を用りた以外は、実施例6と同様にしてインクジェットヘッドを作成し、吐出および記録評価を行ったところ、良好な画像記録が可能であった。

[0092]

30

10

20

・無水メタクリル酸/メタクリル酸メチルのラジカル共重合物(モノマー組成比10/90-モル比) 重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算)=28000 分散度(Mw/Mn)=8.8。

[0098]

(実施例8)

ポジ型レジスト材料として、以下の光崩壊型のポジ型レジスト材料を用りた以外は、実施例6と同様にしてインクジェットヘッドを作成し、吐出および記録評価を行ったところ、良好な画像記録が可能であった。

[0094]

40

・無水メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メタクリル酸のラジカル共重合物(モノマー組成比10/85/5-モル比) 重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算)=81000 分散度(Mw/Mn)=8.5。

【図面の簡単な説明】

[0095]

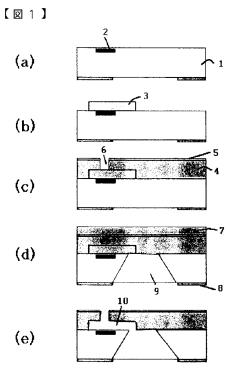
【図1】(a)~(e)は本発明にかかる液体吐出ヘッドの製造工程をインク吐出口を含む主要部の模式的断面図で示す図である。

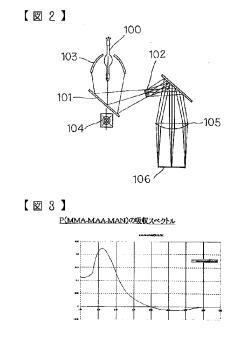
【図2】露光のための光学系の一例を示す図である。

【図3】メタクリル酸メチル、メタクリル酸、及び無水メタクリル酸の共重合体P(MM

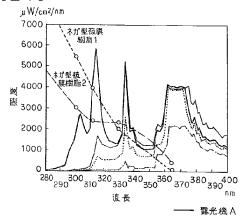
```
A-MAA-MAN)の吸収波長領域を示す図である。
【図4】各吸収波長領域の関係を示す図である。
【図5】本発明にかかるインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。
【図6】本発明にかかるインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。
【図7】本発明にかかるインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。
【図8】本発明にかかるインク吐出エレメントの製造工程を説明する左めの図である。
【図9】本発明にかかるインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。
【図10】本発明にかかるインク吐出エレメントの製造工程を説明する友めの図である。
【図11】本発明にかかるインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。
【図12】本発明にかかるインク吐出エレメントの製造工程を説明するための図である。
                                               10
【図18】 本 発 明 に か か る イ ン ク 吐 出 エ レ メ ン ト を 実 装 さ れ た イ ン ク ジ ェ ッ ト ヘ ッ ド ユ ニ
ットの一例の鳥 模式図である。
【図14】露光機の波長と照度との相関を示す図である。
【図15】メタクリル酸メチル、メタクリル酸、及びメタクリル酸クリシジルの共重合体
P(MMA-MAA-GMA)の吸収波長領域を示す図である。
【図16】メタクリル酸メチル、メタクリル酸、及び3-オキシイミノー2-プタノンメ
タクリル酸メチルの共重合体P(MMA-MAA-OM)の吸収波長領域を示す図である
【図17】メタクリル酸メチル、メタクリル酸、及びメタクリロニトリルの共重合体P(
MMA-MAA-メタクリロニトリル)の吸収波長領域を示す図である。
                                               20
【図18】メタクリル酸メチル、メタクリル酸、及び無水マレイン酸の共重合体P〔MM
A-MAA-無水マレイン酸)の吸収波長領域を示す図である。
【符号の説明】
[0096]
 基 板
2 発熱素子
3 型パターン
 ネ が 型 感 光 性 材 料 層
4
5
  水 層
 インク吐出口
6
                                               30
7 樹脂
8
  薄 膜
 インク供給口
10 液流路
100 高圧水銀灯
101 コールドミラー
102 縄の目レンズ
1 0 3
   反射集光器
    水銀灯スクリーン
1 0 4
    コンデンサーレンズ
                                               40
1 0 5
1 0 6
    マスク
2 0 1
    基 板
202
    液体吐出エネルギー発生素子
2 0 3
    ポジ型レジスト層
207
    液流路構造体材料
208
   電離放射線
209
   インク吐出口
    インク供給口
2 1 0
2 1 1 液流路
212 インク吐出エレメント
                                               50
```

2 1 8インクタンク2 1 4TABフィルム2 1 5電気接続用リード

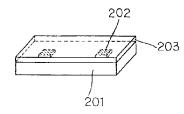




【図4】



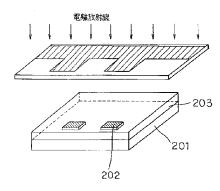
【図6】



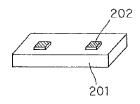
【図7】

露光機 B 露光機 C

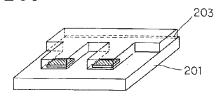
露光機 D



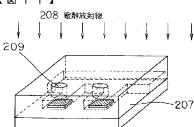
【図5】



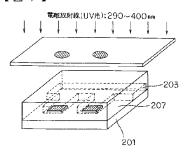
【図8】



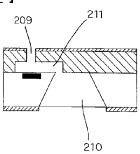
【図11】



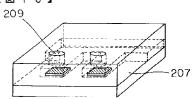
【図9】



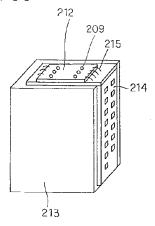
【図12】



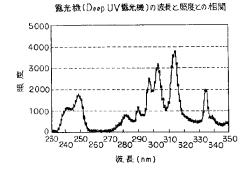




【図18】

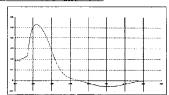


【図14】



【図15】

P(MMA-MAA-GMA)の吸収スペクトル

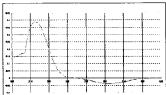


【図16】



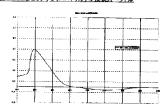
【図18】

P(MMA-MAA無水マレイン酸)の吸収スペクトル



【図17】

P(MMA-MAA-メタクリコニトリル)の吸収スペクトル



フロントページの続き

(72)発明者 芝 昭二 東京都大田区下丸子8丁目80番2号 キャノン株式会社内

(72)発明者 石倉 宏恵 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

(72)発明者 岡野 明彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

(72)発明者 山 亘 東京都大田区下丸子8丁目30番2号 キャノン株式会社内

(72)発明者 栗原 香暁 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

(72)発明者 田川 義則 東京都大田区下丸子8丁目80番2号 キャノン株式会社内

(72)発明者 益川 竜也 東京都大田区下丸子8丁目80番2号 キャノン株式会社内 ドターム(参考) 2C057 AF98 AP02 AP34 AP47